



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 198 55 666 A 1**

(51) Int. Cl. 7:  
**C 25 D 3/56**  
C 25 D 3/44

- (71) Anmelder:  
Studiengesellschaft Kohle mbH, 45470 Mülheim,  
DE
- (74) Vertreter:  
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner, 50667  
Köln

- (21) Aktenzeichen: 198 55 666.7  
(22) Anmeldetag: 1. 12. 1998  
(43) Offenlegungstag: 8. 6. 2000

- (72) Erfinder:  
Lehmkuhl, Herbert, Prof. Dr., 45470 Mülheim, DE;  
Mehler, Klaus-Dieter, 45470 Mülheim, DE; Reinhold,  
Bertram, Dr., 85049 Ingolstadt, DE
- (56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:  
DE-PS 11 46 258  
DE-PS 11 14 330

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- (54) Aluminiumorganische Elektrolyte und Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung mit Aluminium oder  
Aluminium-Magnesium Legierungen
- (57) Aluminiumorganische Elektrolyte zur Beschichtung  
von elektrisch leitenden Werkstoffen mit Aluminium oder  
mit Aluminium-Magnesium-Legierungen im wesentlichen  
bestehend aus  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al}-\text{H}-\text{AlEt}_3]$  für Aluminiumbe-  
schichtung bzw. aus entweder  $\text{K}[\text{AlEt}_4]$  oder  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al}-\text{H}-\text{AlEt}_3]$  sowie  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  und Trialkylaluminium für Legie-  
rungsbeschichtung unter Verwendung von Lösungen die-  
ser Elektrolyte in flüssigen aromatischen Kohlenwasser-  
stoffen und unter Einsatz von löslichen Anoden aus Alu-  
minium bzw. Aluminium und Magnesium oder aus Alu-  
minium-Magnesium-Legierung.

# DE 198 55 666 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft aluminiumorganische Elektrolyte, die zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium oder von Aluminium-Magnesium-Legierungen auf elektrisch leitenden Werkstoffen geeignet sind, sowie ein Verfahren hierzu unter Verwendung löslicher Aluminiumanoden bzw. löslicher Aluminium- und Magnesiumanoden oder einer Anode aus Aluminium-Magnesium-Legierung.

Aluminiumorganische Komplexverbindungen werden seit längerer Zeit zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium verwendet (Dissertation H. Lehnkuhl, TH Aachen 1954, DE-PS 10 47 450; K. Ziegler, H. Lehnkuhl, Z. anorg. allg. Chemie 283 (1956) 414; DE-PS 10 56 377; H. Lehnkuhl, Chem. Ing. Tech. 36 (1964) 616; EP-A 0084816; H. Lehnkuhl, K. Mehler und U. Landau in Adv. in electrochem. Science and Engineering (Ed. H. Gerischer, C. W. Tobias) Vol. 3, Weinheim 1994). Als geeignete Elektrolyte wurden solche Komplexverbindungen des allgemeinen Typs  $MX \cdot 2 AlR_3$  vorgeschlagen, die entweder als geschmolzene Salze oder in Form ihrer Lösungen in flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt werden. MX können entweder Alkalimetall- (Na, K, Rb, Cs) oder Oniumhalogenide, vorzugsweise deren Fluoride sein. R sind Alkylreste mit vorzugsweise einem, zwei oder vier C-Atomen.

Das Interesse an elektrolytischen Beschichtungen von Metallwerkstücken mit Aluminium hat wegen des hervorragenden Korrosionsschutzes durch die Aluminiumschichten und deren ökologische Unbedenklichkeit stark zugenommen. Deshalb hat die galvanische Beschichtung mit aluminiumorganischen Elektrolyten, die bei nur mäßig erhöhten Temperaturen zwischen 60 und 150°C und in geschlossenen Systemen arbeiten, große technische Bedeutung.

Seitdem man in den letzten Jahren bestrebt ist, verbrauchs- und gewichtsoptimierte Kraftfahrzeuge zu entwickeln, verlangt ein konsequenter Leichtbau immer stärker den Einsatz von Aluminium oder Magnesium bzw. deren Legierungen miteinander. Die Leichtmetallmaterialien haben jedoch den Nachteil, daß sowohl Aluminium als auch Magnesium in wässrigem Milieu einen hohen Lösungsdruck besitzen. Vor allem bei Kontakt mit Stahl gibt es Kontaktkorrosion. Daher ist es nötig, Befestigungsschrauben aus Stahl, insbesondere aus hochfesten Stählen, in geeigneter Weise zu beschichten, um den direkten elektrischen Kontakt zwischen Stahl und Leichtmetall-Bauteil zu vermeiden. Die galvanische Beschichtung der Verbindungsschrauben mit Aluminium allein erfüllt diese Aufgabe nur teilweise, da die Korrosionsprodukte des Baustoffs Magnesium alkalisch sind und die Aluminiumoberflächen der Beschichtung angreifen (B. Reinhold, S. G. Klose, J. Kopp, Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 29, 1-8 (1998)).

Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen auf elektrisch leitenden Werkstoffen sind bekannt: J. H. Connor, W. E. Reed und G. B. Wood, J. Electrochem. Sc. 104, 38-41 (1957) beschreiben nur kurz, daß sie bei der Elektrolyse von  $AlBr_3$ ,  $Li[AlH_4]$ ,  $MgBr_2$  ( $Mg/Al = 0.8$ ) in Diethylether eine gut aussehende Metallschicht mit 93% Al und 7% Mg erhalten hätten. J. Eckerl und K. Gneupel erhielten aus einem ähnlichen Elektrolyten aus  $AlCl_3$ ,  $Li[AlH_4]$ ,  $MgBr_2$  in einem Gemisch aus THF, Diethylether und Benzen ( $Mg/Al = 0.6$ ) Metallscheidungen mit bis zu 13% Mg (DDR Patentschrift 244573 A1). Die Leitfähigkeit des Elektrolyten war in der Größenordnung  $1 \cdot 10^{-3}$  bis  $7 \cdot 10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ . In der DDR-Patentschrift 243723 A ist von denselben Autoren eine Elektrolytlösung beschrieben aus EthylinMagnesiumbromid und Triethylaluminium in THF/Toluol 1 : 1, aus der Metallschichten mit max. 10% Al erhalten wurden.

Typische und zur Abscheidung von Aluminium auch technisch bewährte Elektrolyte auf der Basis aluminiumorganischer Komplexverbindungen vom Typ  $M[R_3Al-X-AlR_3]$  ( $R = Et, iso-Bu; X = F, Cl; M = K, Cs, N(CH_3)_4$ ) wurden von A. Mayer, J. Elektrochem. Sci. 137 (1990) und im US-PS 4.778.575 (Priorität 18. 10. 1988) nach Zugabe von Trialkylaluminium ( $R = Et, i-Bu$ ) und Dimethyl- oder DiethylinMagnesium zur elektrochemischen Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen und von Magnesium genutzt.

Bei einer technischen Anwendung dieses Verfahrens ergeben sich jedoch folgende Schwierigkeiten, die einen kontinuierlich arbeitenden Beschichtungsprozeß unmöglich machen.

- 45 1. Magnesiumanoden sind im Gegensatz zu Aluminiumanoden beim Beschichtungsprozeß mit den vorgeschlagenen Elektrolyten nicht auflösbar. Eine kontinuierliche Ergänzung des Mg-Gehaltes ist durch Auflösung der Magnesiumanode bei Verwendung von Halogenid enthaltenden aluminium-organischen Komplexen als Elektrolyte nicht möglich.
- 50 2. Nach Angaben des US-Patentes 4.778.575 wird DialkylinMagnesium in etherischer Lösung zur Elektrolytbereitung eingesetzt. Bei einem kontinuierlich arbeitenden Beschichtungsverfahren müßte das DialkylinMagnesium ständig in etherischer Lösung zugeführt werden. Von Diethylether ist jedoch bekannt, daß manche Komplexe z. B.  $Na[Et_3Al-F-AlEt_3]$  gespalten werden in  $Na[Et_3AlF]$  +  $Et_3Al \cdot OEt_2$  (K. Ziegler, R. Köster, H. Lehnkuhl, K. Reinert, Liebigs Ann. Chem. 629, 33-49 (1960)). Wollte man die Verwendung von Ether als Lösungsmittel für DialkylinMagnesium vermeiden, müßte DialkylinMagnesium zunächst etherfrei gemacht werden, was erheblichen Aufwand und Kosten erfordert, oder es müßte durch Reaktion von Magnesiummetall mit Dialkylquecksilber, einer sehr toxischen Verbindung, in etherfreier Form hergestellt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag aus den bereits beschriebenen Gründen die Aufgabe zugrunde, halogenidfreie aluminiumorganische Elektrolyte zu finden, die in optimaler Weise die für eine technische Anwendung zur Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungsschichten geforderten Eigenschaften, wie Löslichkeit sowohl von Aluminium- als auch von Magnesiumanoden durch Elektrolyse, möglichst hohes Leitvermögen, homogene Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol zwischen 20 und 105°C, kathodische Abscheidung dichter Schichten von Aluminium-Magnesiumlegierungen mit wählbaren Mengenverhältnissen beider Komponenten von  $Al : Mg = 95 : 5$  bis  $5 : 95$ , in sich vereinigen.

65 Die Aufgabe wurde von uns gelöst durch aluminiumorganische Elektrolyte, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie entweder (im Falle des Elektrolyten I)  $K[AlEt_4]$  oder (im Falle des Elektrolyten II)  $Na[Et_3Al-H-AlEt_3]$  enthalten und zusätzlich  $Na[AlEt_4]$  sowie Trialkylaluminium, vorzugsweise in Form von Triethylaluminium.

Der erfundungsgemäße Elektrolyt I wird in 2.5-6 mol pro mol Komplexverbindung eines bei 20°C flüssigen aromati-

# DE 198 55 666 A 1

schen Kohlenwasserstoffs, vorzugsweise in Toluol oder einem flüssigen Xylol gelöst. Das Trialkylaluminium ist bevorzugt Triethylaluminium ( $\text{AlEt}_3$ ), das Mengenverhältnis Komplex :  $\text{AlEt}_3$  ist 1 : 0.5 bis 1 : 3, bevorzugt 1 : 2. Der Anteil an  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  beträgt zwischen 0 und 25 mol %, bezogen auf die Gesamtmenge  $\text{K}[\text{AlEt}_4]$  und  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ , bevorzugt jedoch zwischen 5 und 20 mol %. Der Zusatz von geringen Mengen  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  ist deshalb bevorzugt, weil bei Fehlen dieser Komponente die Aluminiumanoden nur noch mit mäßigen bis schlechten Stromausbeuten gelöst werden, z. B. in  $\text{K}[\text{AlEt}_4]/3 \text{ AlEt}_3/6$  Toluol nur noch zu ca. 22%, was bei längerer Dauer der Elektrolyse zu einem Verlust an Triethylaluminium führen würde. Die Elektrolyse wird bei Temperaturen zwischen 80 und 105°C, bevorzugt zwischen 90 und 100°C, durchgeführt.

Ein beispielhafter Elektrolyt I ist: 0.8 mol  $\text{K}[\text{AlEt}_4]/0.2$  mol  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]/2.0$  mol  $\text{AlEt}_3/3.3$  mol Toluol. Aus dieser Elektrolytlösung erfolgt auch bei längeren Stehen bei Raumtemperatur keine Kristallisation, die spezifische Leitfähigkeit bei 95°C beträgt  $13.8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Der Zusatz von mindestens 0.3–0.5 mol Triethylaluminium ist notwendig, um Kaliumabscheidungen bei der Elektrolyse zu vermeiden. Die Zugabe größerer Mengen an  $\text{AlEt}_3$  (2–3 mol  $\text{AlEt}_3$  pro mol Komplex) wirkt sich sehr positiv auf die Legierungabscheidung aus, die dann erhaltenen Legierungsschichten mit 5 = 50 Gew.-% Mg sind sehr gleichmäßig und seidigglänzend und bei 4–6 µm Schichtdicke bereits weitgehend porenfrei. Erhöht man die Menge von Triethylaluminium pro mol Komplex von 2 : 1 auf 3 : 1, muß jedoch, um eine auch bei Raumtemperatur homogene Lösung zu erhalten, dem Elektrolyten weiteres Lösungsmittel zugefügt werden, und zwar insgesamt auf 5.5–6 mol Toluol pro mol Komplex. Dadurch verliert der Elektrolyt jedoch an Leitvermögen.

Elektrolytmischungen des Elektrolyt II aus  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$ ,  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  und  $\text{AlEt}_3$  sind in Toluol trotz ungünstiger Eigenschaften der Einzelkomponenten bei 20°C homogen löslich und vereinigen in sich bei geeignetem Mischungsverhältnis (molares Verhältnis  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$  zu  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  zwischen 4 : 1 bis 1 : 1, bevorzugt 2 : 1) die für eine technische Anwendung zur Abscheidung von Aluminium-Magnesium Legierungsschichten geforderten Eigenschaften, wie Löslichkeit sowohl von Aluminium- als auch von Magnesiumanoden durch Elektrolyse, möglichst hohes Leitvermögen, homogene Löslichkeit in aromatischen Lösungsmitteln, wie z. B. in Toluol zwischen 20 und 105°C, kathodische Abscheidung dichter Schichten von Aluminium-Magnesium-Legierungen und wählbare Mengenverhältnissen beider Komponenten von Al : Mg = 95 : 5 bis 5 : 95. Die Anwesenheit von  $\text{AlEt}_3$  sorgt dafür, daß aus  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  kein Natriummetall (W. Grinume, Dissertation TH Aachen (1960); DBP 1114330 (1959); DBP 1146258 (1961)), sondern Aluminiummetall elektrolytisch abgeschieden wird.  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  löst bei der Elektrolyse sowohl Aluminium- als auch Magnesiumanoden auf (W. Grinume, Dissertation TH Aachen 1960; K. Ziegler, H. Lehmkühl in Methoden der Organ. Chem. (Houben-Weyl), Bd. 13.1, S. 281 (1970)).

Elektrolyte der Zusammensetzung  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$  sind als Lösungen in Toluol sehr gut zur elektrolytischen Abscheidung und Auflösung von Aluminium bei 90–105°C geeignet. Bei der Elektrolyse dieser Verbindung und bei Abwesenheit von erfundungsgemäßem  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  haben wir jedoch gefunden, daß Magnesiumanoden nicht gelöst werden. Die gleichzeitige Verwendung einer Aluminium- und einer Magnesiumanode führte nach Stromdurchgang von 8.7 mF zu einem Gewichtsverlust von 8.7 mÄq Aluminium, während die Magnesiumanode völlig ungelöst blieb. Dies bedeutet, daß  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$  ohne  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ -Komponente einen vorzüglichen Elektrolyten zur Abscheidung von reinem Aluminium darstellt. Für die Herstellung von Aluminium-Magnesium-Legierungsschichten jedoch bewirkt die Kombination beider Na-Komplexe mit Triethylaluminium und Toluol,

- a) daß die Löslichkeit von  $\text{NaAlEt}_4$  genügend erhöht und
- b) daß in dieser Elektrolysemischung sowohl Aluminium- als auch Magnesiumanoden gelöst werden.

Der erfundungsgemäße Elektrolyt II ist in 5–7 mol pro mol  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  eines bei 20°C flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoffs, vorzugsweise in Toluol oder einem flüssigen Xylol gelöst. Das Mengenverhältnis  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$  zu  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  ist bevorzugt 2 : 1, um eine homogene Löslichkeit in 6 mol Toluol pro mol  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  sicherzustellen und das Molverhältnis  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  zu  $\text{AlEt}_3$  ist bevorzugt 1 : 2, um eine einwandfreie Metallabscheidung durch Elektrolyse zu gewährleisten. Ein beispielhafter Elektrolyt II ist: 1 mol  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]/0.5$  mol  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]/1$  mol  $\text{AlEt}_3/3$  mol Toluol. Aus dieser Elektrolytlösung erfolgt auch bei längeren Stehen bei Raumtemperatur keine Kristallisation, die eine technische Verwendbarkeit des Elektrolyten stören würde. Die spezifische Leitfähigkeit bei 95°C beträgt  $8.12 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Die elektrolytische Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungsschichten aus den erfundungsgemäßen Elektrolyten wird unter Verwendung einer löslichen Aluminium- und einer ebenfalls löslichen Magnesiumanode oder unter Verwendung einer Anode aus Aluminium-Magnesium-Legierung durchgeführt. Im Fall von zwei Anoden sind diese zur Gewährleistung einer kontinuierlichen Verfahrensweise und zur Steuerung auf eine wählbare und gewünschte Legierungszusammensetzung getrennt geschaltet. Die Elektrolysen werden in Toluollösung zweckmäßig bei 90–100°C durchgeführt. Die anodischen (Al 95–100%; Mg 93–100%) und kathodischen Stromausbeuten sind praktisch quantitativ. Da sich eine endliche und damit notwendige Konzentration an Magnesium im Elektrolyten erst im Verlauf einer Elektrolyse aufbaut, muß vor dem Einsatz eines frisch bereiteten Elektrolyten dieser Zustand zunächst hergestellt werden. Dies kann erfolgen

1. durch kurzzeitige Vorelektrolyse, während der mit ansteigender Magnesiumkonzentration in der Elektrolytlösung der Magnesiumgehalt in der kathodisch abgeschiedenen Schicht zunimmt bis zu dem Zeitpunkt, an dem durch geeignete und gewünschte Wahl der anodischen Teilstromdichten ebenso viel an Aluminium und Magnesium anodisch gelöst wie kathodisch wieder abgeschieden werden; oder
2. durch Zugabe der Komplexverbindung  $\text{Mg}[\text{AlEt}_4]_2$ , einer farblosen Flüssigkeit (K. Ziegler, E. Holzkamp, Liebigs Ann. Chem. 605 93–97 (1957)), die auch als Lösung in Toluol verwendet werden kann. Nach Zugabe von 0.01 mol  $\text{Mg}[\text{AlEt}_4]_2$  pro 3.0 mol  $\text{K}[\text{AlEt}_4]$  kann z. B. der Elektrolyt I direkt zur verfahrensgemäßen Beschichtung verwendet werden.

# DE 198 55 666 A 1

## Beispiele

Von den nachfolgenden Beispielen beziehen sich 1 bis 8 auf den Elektrolyten I, 9 bis 13 auf den Elektrolyten II, Beispiel 14 auf die reine Aluminiumabscheidung.

5

### Beispiel 1

189.5 g (1.14 mol)  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  wurden mit 216.8 g (2.35 mol) Toluol auf 130°C Badtemperatur erhitzt. Zu der in der Hitze entstehenden klaren, farblosen Lösung gibt man in kleinen Portionen 85 g (1.14 mol) getrocknetes KCl. Nach der Zugabe der Gesamtmenge röhrt man 6 h nach, läßt auf Raumtemperatur abkühlen und trennt die Suspension durch Filtrieren durch eine Glasfaserhülse, man wäscht mit 105 ml (91.0 g; 1.0 mol) Toluol nach. Das Gesamtfiltrat enthält K : Na im molaren Verhältnis von 0.79 : 0.21. Andere K : Na-Verhältnisse von z. B. 0.90 : 0.10 wurden durch Mischen der reinen Komponenten  $\text{K}[\text{AlEt}_4]$  und  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  eingestellt.

15

### Beispiel 2

Ein Elektrolyt der Zusammensetzung  $\text{M}[\text{AlEt}_4]/3 \text{ AlEt}_3/6 \text{ Toluol}$  ( $\text{M} = 20 \text{ mol\% Na}, 80 \text{ mol\% K}$ ) wurde mit zwischen Al-Anode und Mg-Anode befindlicher rotierender runder Cu-Kathode bei 91–95°C elektrolysiert. Die Stromdichten wurden bezüglich der Al-Anode auf  $0.4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  und für die Mg-Anode auf  $0.2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  reguliert, die Strommenge betrug 3.5 nF.

Nach Durchgang dieser Strommenge hatten sich 2.19 m Äquivalente Al und 1.17 mA Mg gelöst; die anodische Stromausbeute bezogen auf Al war 95.6, bezogen auf Mg 96.7%. Die Kathodenschicht war gleichmäßig, silberglänzend und enthielt 72.4% Al und 27.6% Mg, die kathodische Schicht wog 34.3 mg und war ca. 12 µm dick.

Bei langzeitiger Verwendung des Elektrolyten für zahlreiche Beschichtungsversuche bei 90–95°C kann die Toluolmenge durch Verdampfung allmählich abnehmen, sinkt sie unter 5 mol Toluol pro mol  $\text{M}[\text{AlEt}_4]$  wird die Lösung inhomogen, und es scheidet sich etwas  $\text{AlEt}_3$  in Form ölicher Tröpfchen aus. In diesem Fall muß die Toluolmenge auf 6 mol Toluol pro mol  $\text{M}[\text{AlEt}_4]$  ergänzt werden.

30

### Beispiel 3

Ein Elektrolyt der Zusammensetzung 0.79 mol  $\text{K}[\text{AlEt}_4]/0.21 \text{ mol } \text{Na}[\text{AlEt}_4]/0.3 \text{ mol } \text{AlEt}_3/2.5 \text{ mol Toluol}$  wurde zwischen Aluminium- und Magnesiumanode und einer Kupferkathode bei 90–95°C elektrolysiert. Die Kathodenstromdichte betrug  $1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  die Strommenge war 8.65 mF. Danach hatten sich 2.77 mÄq Al und 4.76 mÄq Mg gelöst, was einer anodischen Stromausbeute von 87% entspricht. Die Kathodenschicht war gleichmäßig und glänzend. Sie enthielt 71.0 Gew.-% und 29.0 Gew.-% Mg.

35

### Beispiel 4

Der Elektrolyt von Beispiel 3 wurde nach Austausch der Kathode gegen ein neues Kupferblech erneut bei 90–95°C elektrolysiert. Die Kathoden-Stromdichte betrug  $0.9 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ . Nach Durchgang von 6.53 mF wurde der Versuch abgebrochen. Die Kathodenschicht war gleichmäßig und silberglänzend. Sie enthielt 54.9 Gew.-% Al und 45.1 Gew.-% Mg.

45

### Beispiel 5

Der Elektrolyt der Beispiele 3 und 4 wurde viermal hintereinander unter Einsatz von nur einer Magnesiumanode elektrolysiert. Die Beschaffenheit der Kathodenschicht und der Al- und Mg-Gehalt des Elektrolyten sind in Tabelle 1 dargestellt.

50

55

60

65

# DE 198 55 666 A 1

Tabelle 1

Versuchs-Nr.	Kathodenschicht Aussehen	Gehalt in Gew.-%		Elektrolyt Gehalt in mA/g	
		Al	Mg	Al	Mg
1	gleichmäßig, hellgrau	76.20	23.80		
2	gleichmäßig, an den Kanten rauher werdend	53.00	47.00	2.93	0.040
3	grau, an den Kanten rauh	29.95	70.05	2.80	0.058
4	grau, rauh an den Kanten dendritisch	4.60	95.40	2.85	0.070

## Beispiel 6

Ein Elektrolyt der Zusammensetzung  $K[AlEt_4]/AlEt_3/4$  Toluol mit einer spezifischen Leitfähigkeit von  $17.3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  wurde zwischen einer aus Aluminium-Blech und Magnesium-Blech bestehenden Anode und einer aus  $TiAl_6V_4$ -bestehenden Kathode bei  $90\text{--}95^\circ\text{C}$  elektrolysiert. Die kathodische Stromdichte war  $0.4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ , nach Durchgang von  $5.59 \text{ mF}$  waren  $4.53 \text{ mAq}$  Magnesium und  $1.02 \text{ mAq}$  Aluminium (= 99.3% anodische Stromausbeute) in Lösung gegangen, die Kathodenschicht war sehr gleichmäßig und silberhell sowie haftfest auf  $TiAl_6V_4$  und bestand zu 75 Gew.-% aus Al und zu 25 Gew.-% aus Mg.

## Beispiel 7

Ein Elektrolyt der Zusammensetzung  $0.8 \text{ mol } K[AlEt_4]/0.2 \text{ mol } Na[AlEt_4]/2.0 \text{ AlEt}_3/3.3 \text{ mol Toluol}$  wurde zwischen 2 Anoden aus einer Aluminium-Magnesium-Legierung mit 25 Gew.-% Mg und 75 Gew.-% Al und einer rotierenden zylindrischen Schraube M8 aus Vergütungsstahl (8.8) bei  $97\text{--}102^\circ\text{C}$  mit kathodischer Stromdichte von  $0.8 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  und einer Strommenge von  $2.89 \text{ mF}$  elektrolysiert. Kathodische und anodische Stromausbeuten waren mit 99.5% quantitativ. Die ca.  $9 \mu\text{m}$  dicke Legierungsschicht war gleichmäßig, silbern glänzend und auf dem Grundmaterial gut haftend.

## Beispiel 8

Beispiel 7 wurde zehnmal nach jedesmaligem Austausch der Kathoden gegen eine unbeschichtete Schraube bei  $98\text{--}100^\circ\text{C}$  wiederholt. Die jeweiligen Dicken der Kathodenschicht wurden von  $9$  bis  $13 \mu\text{m}$  variiert. Die anodische Stromausbeute betrug über die zehn Versuche 99.5%.

## Beispiel 9

39.8 mol  $Na[Et_3Al-H-AlEt_3]$  und 39.8 mol  $Na[AlEt_4]$  und 78.6 mol Toluol werden bei  $100^\circ\text{C}$  gerührt, aus der klaren, viskosen Lösung fallen beim Abkühlen auf Raumtemperatur feine Kristalle aus. Durch Zugabe weiterer 39.8 mol  $Na[Et_3Al-H-AlEt_3]$  und 78.6 mol Toluol und Erwärmen auf  $100^\circ\text{C}$  entsteht eine klare Lösung, die spezifische Leitfähigkeit bei  $95^\circ\text{C}$  beträgt  $21.8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Nach Zugabe von 39.5 mol Toluol entsteht eine Lösung mit spezifischer Leitfähigkeit von  $19.1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei  $95^\circ\text{C}$ , beim Erkalten auf Raumtemperatur fallen noch einige Kristalle aus. Daher werden nochmals 39.5 mol Toluol zugegeben, aus der jetzt erhaltenen Lösung erfolgt beim Abkühlen keine Kristallisation mehr. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt bei  $95^\circ\text{C}$   $18.0 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Eine Probeelektrolyse zwischen Al- und Mg-Anode und einer Stahlkathode ergab nur eine graue, rauhe und teilweise dendritische Kathodenschicht. Dem Elektrolyten wurden noch  $79.8 \text{ mol AlEt}_3$  zugesetzt, die spezifische Leitfähigkeit betrug  $8.12 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$  für den jetzt erhaltenen Elektrolyten der Zusammensetzung  $1 \text{ Na}[Et_3Al-H-AlEt_3]/0.5 \text{ Na[AlEt}_4]/1 \text{ AlEt}_3/3 \text{ Toluol}$ .

## Beispiel 10

Der im Verlauf von Beispiel 9 erhaltene Elektrolyt wurde bei  $93\text{--}98^\circ\text{C}$  zwischen Al- und Mg-Anode und einer langsam rotierenden zylindrischen Kathode aus Vergütungsstahl (8.8) elektrolysiert. Die anodische Stromdichte war an jeder Anode je  $0.3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ . Nach Durchgang von  $1.6 \text{ mF}$  an jeder Anode war die anodische Stromausbeute quantitativ, die kathodisch abgeschiedene Schicht war einheitlich und mattsilber.

# DE 198 55 666 A 1

## Beispiel 11

Der Elektrolyt des Beispiels 10 wurde nach Austausch der Kathode gegen eine neue, ebenfalls aus Vergütungsstahl, bei 95–104°C elektrolysiert. Die anodischen Stromdichten wurden auf  $0.45 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  für Aluminium- und  $0.15 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  für Magnesium eingestellt. Die anodischen Stromausbeuten betrugen 90%, die Kathodenschicht war gleichmäßig und silberglänzend; laut Analyse enthielt die Schicht 71.8% Al und 28.2% Mg, die Schichtdicke betrug 13 µm.

## Beispiel 12

Der Elektrolyt des Beispiels 11 wurde nach Austausch der Anoden aus Al und Mg gegen zwei Legierungsanoden der Zusammensetzung 75 Gew.-% Al und 25 Gew.-% Mg und nach Einsatz einer neuen cylindrischen Kathode aus Vergütungsstahl 8.8 bei 93°C elektrolysiert. Während der Elektrolyse rotierte die Kathode langsam zwischen beiden Anoden, die kathodische Stromdichte betrug  $0.8 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ . Die Kathodenschicht war nach Durchgang von 3.5 mF 12 µm dick und war gleichmäßig und mattsilbern.

Beispiel 13

Beispiel 12 wurde dreimal nach Austausch der Kathode gegen eine unbeschichtete bei 92–100°C wiederholt. Die jeweiligen Schichtdicken wurden zwischen 10 und 15 µm variiert. Die anodische Stromausbeute betrug über die 4 Versuche für die Legierungsanoden 98.9%.

## Beispiel 14

0.405 mol  $\text{Na}[(\text{Et}_3)\text{AlH}]$  wurden bei 90°C aufgeschmolzen und mit 0.405 mol  $\text{AlEt}_3$  versetzt. Die ursprünglich etwas milchige Schmelze klarte dabei auf. Nach Abkühlen auf 20°C lag eine farblose Flüssigkeit vor, die mit 0.81 mol Toluol verdünnt wurde. Die spezifische Leitfähigkeit dieser Lösung betrug bei 100°C  $22.9 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Eine Probeelektrolyse bei 90–95°C zwischen einer Al-Anode und einer  $\text{TiAl}_6\text{V}_4$  Kathode bei einer anodischen Stromdichte von  $0.7 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$  ergab nach Durchgang von 8.7 mF eine silbrige, seidige Kathodenschicht aus Aluminium mit quantitativer Stromausbeute. Die Stromausbeute an der Aluminiumanode betrug 96.6%.

## Patentansprüche

1. Elektrolyt zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium-Magnesium-Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß er eine aluminiumorganische Mischung enthält, die im wesentlichen entweder aus  $\text{K}[\text{AlEt}_4]$  (A) und  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  (B), mit einem molaren Verhältnis  $B : A$  im Bereich  $0 \leq B : A \leq 1 : 3$  oder aus  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$  (C) und  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  (D), mit einem molaren Verhältnis  $D : C$  im Bereich  $1 : 4 \leq D : C \leq 1 : 1$  und aus Trialkylaluminium (E) besteht.
2. Elektrolyt nach Anspruch 1 ohne  $\text{K}[\text{AlEt}_4]$ -Komponente, wobei das molare Verhältnis von  $D : C$  1 : 2 und von  $D : E$  1 : 2 bis 1 : 1 beträgt.
3. Elektrolyt nach Anspruch 1 ohne  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$ -Komponente, wobei das molare Verhältnis von  $A : B$  zwischen 9 : 1 und 3 : 1 und das molare Verhältnis von  $(A + B) : E$  zwischen 1 : 0.5 und 1 : 3 beträgt.
4. Elektrolyt nach Anspruch 3, wobei das molare Verhältnis  $A : B$  4 : 1 beträgt.
5. Elektrolyt nach Ansprüchen 1 bis 3, wobei als Trialkylaluminium Triethylaluminium eingesetzt wird.
6. Elektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aluminiumorganische Mischung in einem bei 20°C flüssigen aromatischen Kohlenwasserstoff gelöst ist.
7. Elektrolyt nach Ansprüchen 2 und 6, wobei die aluminiumorganische Mischung in 5–7 mol Toluol, bezogen auf eingesetztes  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$ , gelöst ist.
8. Elektrolyt nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die aluminium-organische Mischung in 2–6 mol, bezogen auf eingesetzte Gesamtmenge von  $\text{Na}[\text{AlEt}_4]$  und  $\text{K}[\text{AlEt}_4]$ , in Toluol gelöst ist.
9. Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung von elektrisch leitenden Werkstoffen mit Aluminium-Magnesium-Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß ein Elektrolyt nach Ansprüchen 1 bis 8 und als Anoden Aluminium- und Magnesiumanoden oder Aluminium-Magnesium-Legierungsanoden eingesetzt werden, wobei die Zusammensetzung der Anodenlegierung der gewünschten Legierungsbeschichtung entspricht.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einem Temperaturbereich von 80–105°C ausgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10 in einem Temperaturbereich von 90–100°C.
12. Verfahren nach Ansprüchen 9 bis 11, wobei eine Legierungsbeschichtung mit einem Aluminium/Magnesium-Verhältnis zwischen 95 : 5 und 5 : 95 erzeugt wird.
13. Verfahren nach Ansprüchen 9 bis 12, wobei die für den angestrebten Magnesiumgehalt der Legierungsbeschichtung notwendige Magnesium-Konzentration im Elektrolyten durch Vorelektrolyse oder durch einmalige Zugabe von  $\text{Mg}[\text{AlEt}_4]_2$  eingestellt wird.
14. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Aluminium, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt im wesentlichen aus  $\text{Na}[\text{Et}_3\text{Al-H-AlEt}_3]$  besteht.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei der Elektrolyt in einem bei 20°C flüssigen Kohlenwasserstoff gelöst ist.
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei der Kohlenwasserstoff Toluol ist.
17. Verfahren nach Ansprüchen 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren im Temperaturbereich von 20°C bis 105°C ausgeführt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 17 in einem Temperaturbereich zwischen 90°C und 100°C.